

Express Mail Label Number ER654097278US

Docket No. 2003DE416

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Matthias LOEFFLER, et al. : Attorney Docket: 2003DE416
Serial No.: to be Assigned :
Filed: April 2, 2004 :
For: Process for the Preparation of Stable Polymer Concentrates

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop: Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country: Germany
Application No. 103 15 183.4
Filing Date: 03 April 2003

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,



Anthony A. Bisulca, Reg. No. 40,913

For Richard P. Silverman, Reg. No. 36,277

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4000 Monroe Road
Charlotte, NC 28205
Phone 704 331-7156
Fax 704 331-7707

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 15 183.4

Anmeldetag: 3. April 2003

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von stabilen Polymer-
Konzentraten

IPC: C 08 F, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

Beschreibung

5 Verfahren zur Herstellung von stabilen Polymer-Konzentraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Konzentraten aus Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen.

- 10 Die in EP 816 403 beschriebenen Polymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen, bevorzugt hergestellt durch Fällungspolymerisation, decken breite anwendungstechnische Eigenschaften ab und können als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator, Gleitmittel, Conditioner und/oder Stabilisator in kosmetischen, dermatologischen und pharmazeutischen Mitteln
15 eingesetzt werden.

- Die bevorzugt durch Fällungspolymerisation hergestellten Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen entsprechend dem Stand der Technik sind pulverförmige Substanzen mit dadurch resultierenden
20 anwendungstechnischen Nachteilen. Pulverförmige Substanzen bergen prinzipiell Staubexplosionsgefahr, ferner ist die Lagerstabilität der Pulver durch Hygroskopie beeinträchtigt.

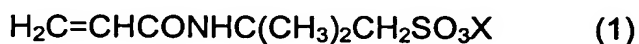
- Zur Verarbeitung bzw. Verwendung der pulverförmigen Produkte ist der
25 Lösevorgang (bevorzugt werden die Polymere in wässrige Medien eingearbeitet) meistens sehr zeitaufwendig. Der Lösevorgang der pulverförmigen Produkte kann, je nach Ansatzgröße, eine Stunde und mehr betragen. Zudem wird häufig eine unvollständige Lösung/Aufquellung der pulverförmigen Produkte beobachtet, was zu einer Qualitäts- und Stabilitätsverminderung der Endformulierung führt (Klumpen- und Quaddelbildung).
30 Des weiteren sind bei der Verarbeitung bzw. Verwendung der pulverförmigen Produkte im allgemeinen besondere Rühr- und Dispergier- vorrichtungen erforderlich, um die Polymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen in den Mitteln zu lösen, bzw. zu suspendieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymerkonzentraten, enthaltend Polymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen. Die Polymerkonzentrate sollten bei Vorliegen in hochkonzentrierter flüssiger oder flüssig-disperser Form, d.h. bei Auftreten eines möglichst hohen Polymeranteils, eine niedrige Viskosität bei gleichzeitig hoher Stabilität der Lösung bzw. Dispersion aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass lagerstabile und thermostabile Konzentrate in flüssiger oder flüssig-disperser Form aus nachfolgend beschriebenen Copolymeren enthaltend Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salze hergestellt werden können, wenn man im Anschluss an die Polymerisationsreaktion ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zusetzt, dessen Siedepunkt höher ist, als der Siedepunkt des zur Polymerisation eingesetzten Polymerisationsmediums, Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches und anschließend das niedriger siedende Polymerisationsmedium, Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, gegebenenfalls bei einem Druck, der im Vergleich zu Atmosphärendruck erniedrigt ist, und gegebenenfalls bei einer Temperatur, die im Vergleich zu Raumtemperatur (25 °C) erhöht ist, entfernt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Konzentraten in flüssiger oder flüssig-disperser Form, enthaltend

I) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% eines Polymers, das in statistischer Verteilung zu 90 bis 99,99 Gew.-% aus Monomeren der allgemeinen Formel (1)



worin X für ein Kation oder ein Gemisch von Kationen steht und X nicht zu mehr als 10 Mol-% aus Protonen besteht, und

zu 0,01 bis 10 Gew.-% aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen ist,

- II) 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 60 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren und/oder eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und

5

- III) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Wasser,

dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat hergestellt wird durch

10

- a) radikalische Polymerisation der Monomere gemäß Formel (1) in Gegenwart der Monomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen, vorzugsweise durch Lösungspolymerisation, Gelpolymerisation, nach einem Emulsionsverfahren, Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren oder Suspensionsverfahren, in einem Polymerisationsmedium, das sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhält und die Bildung hoher Molekulargewichte zulässt, bevorzugt Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomen, besonders bevorzugt tert.-Butanol,

15

20

- b) dem Gemisch aus Polymer und Polymerisationsmedium ein höhersiedendes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und/oder ein oder mehrere Emulgatoren und gegebenenfalls Wasser zugesetzt wird, wobei der Siedepunkt des höhersiedenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches mindestens 10°C höher liegt als der des zur Polymerisation eingesetzten Polymerisationsmediums und

25

- c) das niedriger siedende Polymerisationsmedium, gegebenenfalls bei einem Druck, der im Vergleich zu Atmosphärendruck erniedrigt ist, und gegebenenfalls bei einer Temperatur, die im Vergleich zu Raumtemperatur erhöht ist, entfernt wird.

30

Bevorzugt enthalten die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Konzentrate Polymere, enthaltend 98 bis 99,5 Gew.-% an Einheiten, die aus Monomeren der allgemeinen Formel (1) hervorgegangen sind, und 0,5 bis 2 Gew.-% an vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

Das Gegenion X in der Formel (1) steht insbesondere für ein Proton, ein Kation eines Alkalimetalls, ein Äquivalent eines Kations eines Erdalkalimetalls oder für ein Ammoniumion.

10

Besonders bevorzugte Polymere sind dadurch gekennzeichnet, dass 90 bis 100 Mol-% der Kationen X aus Ammoniumionen und 0 bis 10 Mol-% aus Protonen bestehen.

Die Monomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen sind bevorzugt ausgewählt aus Dipropylglykoldiallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylether, Hydrochinondiallylether, Tetraallyloxyethan oder andere Allyl- oder Vinylether multifunktionaler Alkohole, Tetraethylenglykoldiacrylat, Triallylamin, Trimethylolpropandiallylether, Methylen-bis-acrylamid, Divinylbenzol oder Trimethylolpropyltri(meth)acrylat. Die Monomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen führen bei der Polymerisation zu vernetzenden Strukturen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Konzentrate enthalten Polymere, die durch radikalische Polymerisation von 90 – 99,99 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) und 0,01 – 10 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer, die mindestens zwei olefinische Doppelbindungen enthalten, hergestellt werden.

Bevorzugt werden diese Polymere hergestellt durch

30

- a) Lösen oder Dispergieren der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wobei X in diesem Fall auch bis zu 100 Mol-% aus Protonen bestehen kann;

- b) gegebenenfalls Neutralisation der erhaltenen Lösung oder Dispersion mittels einer oder mehrerer Basen, so dass mindestens 90 Mol-% der Sulfonsäure-Gruppierungen in die Salzform überführt werden,
- 5 c) Zugabe eines oder mehrerer Vernetzer mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen zu der gemäß a) und b) erhaltenen Lösung oder Dispersion und
- 10 d) Starten der Polymerisation in an sich bekannter Weise, z.B. durch radikalbildende Verbindungen, bei einer Temperatur von 10 bis 150°C, wobei die Wahl des in a) erwähnten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches so erfolgt, dass die erhaltenen Polymerisate weitgehend im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unlöslich sind.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation als Fällungspolymerisation durchgeführt.

Im einzelnen können die beschriebenen Polymere durch Fällungspolymerisation wie folgt hergestellt werden. Als Reaktionsmedium dient vorzugsweise ein

20 wasserlöslicher Alkohol oder ein Gemisch mehrerer wasserlöslicher Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise tert.-Butanol, wobei der Wassergehalt des Alkohols oder Alkoholgemisches 10 Gew.-% nicht überschreiten darf. Die Wahl der Art und Menge des Lösungsmittels hat so zu erfolgen, dass die eingesetzte Menge an

25 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salz weitgehend löslich oder dispergierbar ist. Unter weitgehend löslich oder dispergierbar ist zu verstehen, dass sich auch nach Abstreifen des Rührwerks kein festes Material aus der Lösung oder Dispersion absetzt. Das im Verlaufe der Reaktion entstehende Polymerisat hingegen soll in dem gewählten Lösungsmittel (oder -gemisch) jedoch weitgehend unlöslich sein. Unter weitgehend unlöslich ist hierbei zu verstehen, dass im Verlauf

30 der Polymerisation eine gut rührbare breiige Polymermasse entsteht, in der sich keine Klumpen oder Verklebungen bilden dürfen. Das durch Absaugen der Paste erhaltliche Filtrat darf einen Feststoffgehalt von maximal 5 Gew.-% aufweisen. Sind die Polymerisate in stärkerem Ausmaß im gewählten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslich, kann es beim Trocknen der Polymerisatpaste zu

Verklumpungen kommen.

Die Polymerisationsreaktion selbst wird in an sich bekannter Weise, z.B. durch radikalbildende Verbindungen wie Azoinitiatoren (z.B. Azo-bis-isobutyronitril), Peroxiden (z.B. Dilaurylperoxid) oder Persulfaten in einem geeigneten Temperaturintervall von 20 bis 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, ausgelöst und über einen Zeitraum von 30 Minuten bis mehreren Stunden fortgeführt.

- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerkonzentrate enthalten neben dem Polymer noch einen oder mehrere Emulgatoren und/oder ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in der angegebenen Menge. Bei Verwendung von Emulgatoren als alleiniger Komponente II) ist der Anteil des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs somit 0 % und entsprechend ist der Anteil der Emulgatoren 0 %, wenn die Komponente II) nur aus einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch besteht. Bevorzugt verwendet man als zweite Komponente eine Mischung aus Emulgator und Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch.
- 20 Als Emulgatoren kommen in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Äthylenoxid, insbesondere Äthylen-, Propylen-, Butylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitanester; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Äthylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls deren Äthylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Äthylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Bevorzugt sind flüssige Fettsäureester, die sowohl ethoxyliert (PEG-10 Polyglyceryl-2 Laurate) als auch nicht ethoxyliert (Polyglyceryl-2 Sesquiosstearate) sein können.
- 30

Weitere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Dispersionskonzentrate enthalten bevorzugt Sorbitolester, hergestellt durch Reaktion von Sorbitol mit Fettsäuremethylestern oder Fettsäuretriglyceriden. Der Fettsäurerest in den Fettsäuremethylestern und Fettsäuretriglyceriden enthält im allgemeinen 8 bis 22 C-Atome und kann geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Beispiele hierfür sind Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Isostearinsäure oder Ölsäure. Als Fettsäuretriglyceride kommen alle nativen tierischen oder pflanzlichen Öle, Fette und Wachse in Frage, beispielsweise Olivenöl, Rapsöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Leinöl, Ricinusöl, Sojabohnenöl, gegebenenfalls auch in raffiniert oder hydrierter Form. Da diese natürlichen Fette, Öle und Wachse normalerweise Mischungen von Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge darstellen, gilt dies auch für die Fettsäurereste in den erfindungsgemäß eingesetzten Sorbitolestern. Die erfindungsgemäß eingesetzten Sorbitolester können auch alkoxyliert sein, vorzugsweise ethoxyliert.

Des weiteren können anionische Emulgatoren, wie ethoxylierte und nicht ethoxylierte mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Konzentrate können neben dem Polymer auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen ein oder mehrere Lösungsmittel enthalten, bevorzugt aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, Esteröle, pflanzlichen Öle und Silikonöle.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Lösungsmittel umfassen Öle wie Kohlenwasserstofföle mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₇-C₄₀-Kohlenstoffketten, beispielsweise Vaseline, Dodecan, Isododecan, Cholesterol, Lanolin, hydrierte Polyisobutylene, Docosane, Hexadecan, Isohexadecan, Paraffine und Isoparaffine;

Öle pflanzlichen Ursprungs, insbesondere flüssige Triglyceride wie Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-, Jojoba-, Babusscu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-, Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und Kokosnussöl;

- 5 Öle tierischen Ursprungs, beispielweise Rindertalg, Perhydrosqualen, Lanolin; synthetische Öle wie Purcellinöl, lineare und/oder verzweigte Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen (C_6-C_{13})-Fettsäuren mit linearen (C_6-C_{20})-Fettalkoholen; Ester von verzweigten (C_6-C_{13})-Carbonsäuren mit linearen (C_6-C_{20})-Fettalkoholen, Ester von linearen (C_6-C_{18})-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Alkoholester von C_1-C_{10} -Carbonsäuren oder C_2-C_{30} -Dicarbonsäuren, C_1-C_{30} -Carbonsäuremonoester und Polyester von Zucker, C_1-C_{30} -Monoester und Polyester von Glycerin;
- 10 Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B. Cetylstearylalkohol; fluoridierte und perfluorierte Öle;
- 15 Monoglyceride von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, Diglyceride von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, Triglyceride von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, beispielsweise Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Ethylenglykolmonoester von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, Ethylenglycoldiester von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, Propylenglykolmonoester von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, Propylenglycoldiester von C_1-C_{30} -Carbonsäuren, sowie poropoxilierte und ethoxilierte Derivate der oben genannten Verbindungsklassen.

25

- An Silikonölen in Betracht kommen Dimethylpolysiloxane, Cyclomethicone, Polydialkylsiloxane $R_3SiO(R_2SiO)_xSiR_3$, worin R für Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt für Methyl, steht und x eine Zahl von 2 bis 500 ist, beispielsweise die unter den Handelsnamen VICASIL (General Electric Company), DOW CORNING 200, DOW CORNING 225, DOW CORNING 200 (Dow Corning Corporation) erhältlichen Dimethicone; Trimethylsiloxysilicate $[(CH_2)_3SiO]_{1/2}x[SiO_2]_y$, wobei x für eine Zahl von 1 bis 500 und y für eine Zahl von 1 bis 500 steht; Dimethiconole $R_3SiO[R_2SiO]_xSiR_2OH$ und $HOR_2SiO[R_2SiO]_xSiR_2OH$, wobei R für Methyl oder Ethyl und x für eine Zahl bis zu 500 steht, Polyalkylarylsiloxane, beispielsweise die unter
- 30

den Handelsbezeichnungen SF 1075 METHYLPHENYL FLUID (General Electric Company) und 556 COSMETIC GRADE PHENYL TRIMETHICONE FLUID (Dow Corning Corporation) erhältlichen Polymethylphenylsiloxane, Polydiarylsiloxane, Silikonharze, cyclische Silikone und amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-,
 5 fluor- und/oder alkylmodifizierte Silikonverbindungen, sowie Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US 5,104,645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die nach dem erfindungsgemässen
 10 Verfahren hergestellten Konzentrate aus Dispersionen der Polymere in einer flüssigen Matrix enthaltend Öl, Emulgator, Dispergator und/oder Wasser. Weiterhin bevorzugt sind dabei flüssig-disperse Formen mit möglichst hohem Polymeranteil und niedriger Viskosität bei gleichzeitig hoher Stabilität der Dispersion. Bevorzugt werden in den erfindungsgemässen Konzentraten Öle, Emulgatoren bzw.
 15 Dispergatoren eingesetzt, die in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Formulierungen akzeptabel sind.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Konzentrate.

20

Die erfindungsgemässen Konzentrate eignen sich als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Solubilisator, Dispergator, Gleitmittel, Haftmittel, Conditioner und/oder Stabilisator hervorragend zur Formulierung von kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln, insbesondere von Öl-in-Wasser Emulsionen in Form
 25 von Cremes, Lotionen, Reinigungsmilch, Cremegele, Sprühemulsionen, z.B. Bodylotions, After-Sun Lotionen, Sonnenschutzmittel und Deo-Sprays.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind auch kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Zubereitungen enthaltend ein erfindungsgemässes Konzentrat.

30

Die erfindungsgemässen Polymerkonzentrate werden in den kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zubereitungen in Gewichtsmengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Mittel eingesetzt.

Die kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zubereitungen können anionische, kationische, nichtionische, zwitter-ionische und/oder amphotere Tenside, sowie weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, kationische Polymere, Filmbildner, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Trübungsmittel, ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen enthalten. Des weiteren können den erfindungsgemäßen Mitteln antimikrobiell wirkende Agentien zugesetzt werden.

Zusätzlich können die kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zubereitungen organische Lösungsmittel enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, tert.-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Aniontenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die nachfolgenden Beispiele von Konzentraten mit Polymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken. Bei den Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%.

Beispiel A (aus Tabelle) (hohe Emulgatorkonzentration)

In einem 1-Liter-Planschliffkloben mit Temperaturfühler, Rückflusskühler, KPG-Rührer und pH-Kontrolle werden 500 g tert.-Butanol und 80 g Acryloyldimethyltaurinsäure bei 30°C vorgelegt. Anschließend wird durch Einleitung von gasförmigem Ammoniak neutralisiert und 1,9 g Trimethylolpropantriacyrat (Vernetzer) zu der Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend durch Einleiten von N₂ inertisiert, auf 60°C aufgeheizt und die Reaktion nach 30 Minuten durch Zugabe von 1,2 g Dilauroylperoxid gestartet. Es kommt zu einer exothermen Reaktion, bei der die Innentemperatur um mehrere Grad ansteigt. Nach etwa 10 Minuten kommt es zur Ausfällung des entstehenden Polymers, was sich in einem ständigen Anstieg der Lösungsviskosität bemerkbar macht. Nach Beendigung der exothermen Phase (etwa 20-30 Minuten) wird die Reaktionsmischung zur Siedehitze erhitzt und 2 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion nachgekocht. Dabei sinkt die Viskosität der Lösung wieder ab. Danach wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt. Nun werden 45 g Hostaphat KL 340D, 75 g Emulsogen SRO, 25 g Mineralöl (niedrig-viskos) und 25 g Isopropylpalmitat zu der Polymersuspension zugegeben und die Hauptmenge an tert.-Butanol anschließend unter Rühren destillativ entfernt. Durch Anlegen eines Vakuums werden die Reste des tert.-Butanols aus der Mischung entfernt. Es ist darauf zu achten, dass das angelegte Vakuum zwar die destillative Abtrennung des tert.-Butanols ermöglicht, die bei diesem Druck korrespondierende Siedetemperatur des Lösemittels allerdings nicht überschreitet. Nach erfolgter Abtrennung des tert.-Butanols wird abgekühlt und das Produkt aus dem Kolben ausgetragen.

25

Beispiel C (aus Tabelle) (niedrige Emulgatorkonzentration)

In einem 1-Liter-Planschliffkloben mit Temperaturfühler, Rückflusskühler, KPG-Rührer und pH-Kontrolle werden 400 g tert.-Butanol und 80 g Acryloyldimethyltaurinsäure bei 30°C vorgelegt. Anschließend wird durch Einleitung von gasförmigem Ammoniak neutralisiert und 1,65 g TMPTA (Trimethylolpropantriacyrat) zu der Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend durch Einleiten von N₂ inertisiert, auf 60°C aufgeheizt und die Reaktion nach 30 Minuten durch Zugabe von 1,5 g

- Dilauroylperoxid gestartet. Es kommt zu einer exothermen Reaktion, bei der die Innentemperatur um mehrere Grad ansteigt. Nach etwa 10 Minuten kommt es zur Ausfällung des entstehenden Polymers, was sich in einem ständigen Anstieg der Lösungviskosität bemerkbar macht. Nach Beendigung der exothermen Phase (etwa 20-30 Minuten) wird die Reaktionsmischung zur Siedehitze erhitzt und 2 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion nachgekocht. Dabei sinkt die Viskosität der Lösung wieder ab. Danach wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt. Nun werden 6 g Hostacerin DGI, 4 g Hostaphat KL 340D, 55 g Mineralöl (niedrigviskos) und 55 g Isopropylpalmitat zu der Polymersuspension hinzugegeben und anschließend die Hauptmenge an tert.-Butanol unter Rühren destillativ entfernt. Durch Anlegen eines Vakuums werden die Reste des tert.-Butanols aus der Mischung entfernt. Es ist darauf zu achten, dass das angelegte Vakuum zwar die destillative Abtrennung des tert.-Butanols ermöglicht, die bei diesem Druck korrespondierende Siedetemperatur des Lösemittels allerdings nicht überschreitet. Nach erfolgter Abtrennung des tert.-Butanols wird abgekühlt und das Produkt aus dem Kolben ausgetragen.

- Es wurden verschiedene Basisrezepturen mit unterschiedlichen Emulgator- und Ölkonzentrationen hergestellt. Die resultierenden Polymerkonzentrate wurden nach Aussehen, Viskosität sowie Stabilität (Sedimentierung bei Lagerung 25°C 3 Wochen) beurteilt. Tabelle 1 zeigt Beispiele von Konzentraten, die fließfähig und lagerstabil sind.

Tabelle 1

Dispersionskonzentrat	A	B	C	D
Polymer	32	36	40	30
Hostacerin DGI	-	30	3	51
Hostaphat KL 340 D	18	18	2	13
Emulsogen SRO	30	-	-	-
Mineral Öl, niedrig viskos	10	-	27,5	6
Isopropyl Palmitate	10	-	27,5	-
Myritol 318	-	16	-	-

Die Zahlenangaben in Tabelle 1 bedeuten Gew.-%. Die Dispersionskonzentrate B und D wurden analog zu A hergestellt, wobei jedoch die Emulgatoren und Öle variiert wurden.

5

Hostacerin DGI	Polyglyceryl-2-Sesquiisostearate
Hostaphat KL 340 D	Trilaureth-4 Phosphate
Emulsogen SRO	Rapeseed Oil Sorbitol Esters
Myritol 318	Caprylic/Capric Triglyceride



10

Beispiele für kosmetische Präparate auf der Basis der erfindungsgemäßen Konzentrate. Die Prozentangaben bedeuten Gew.-%.

Beispiel 1: Feuchtigkeitsspendende Lotion

15

A	Almondöl	7,00 %
	Cyclomethicone	5,00 %
B	Dispersionskonzentrat A	4,00 %
C	Glycerin	7,00 %
	Wasser	ad 100 %
	Konservierungsmittel	q.s.
D	Duftstoff	0,30 %



Herstellung

25

- I A und B mischen.
- II Lösung von C in I einrühren.
- III D zu II geben.
- IV homogenisieren
- V pH 5,5

Beispiel 2: Sonnenschutzlotion

5	A	Vaselin	5,00%
		Paraffinöl	10,00%
		Dispersionskonzentrat B	2,00 %
		Tocopherylacetat	1,00 %
		Octylmethoxycinnamat	2,00 %
		Parasol 1789	0,20 %
	B	Ethanol	10,00 %
10	C	Butylenglykol	5,00 %
		Wasser	ad 100 %

Herstellung

- I A und C werden getrennt auf 75°C erwärmt, danach vereinigt und unter Rühren auf 65°C abgekühlt, homogenisiert und weiter auf 35°C abgekühlt,
- II B wird in I eingerührt, es wird homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt

Beispiel 3: O/W – Hautmilch

20

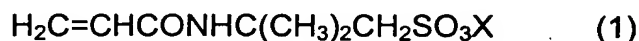
25	A	Isopropylpalmitat	4,00 %
		Mandelöl 5,00 %	4,00 %
		Weizenkeimöl	1,00 %
		Cetearylisononanoat	8,00 %
		®Cetiol SN (Henkel)	
	B	Dispersionskonzentrat C	1,50 %
	C	Wasser	ad 100 %
	D	Duftstoffe	0,30 %

Herstellung

- I B unter Rühren zu A hinzugeben
- II C und D zu 1 hinzurühren
- III Emulsion homogenisieren

1. Verfahren zur Herstellung von Konzentraten in flüssiger oder flüssig-disperser Form, enthaltend

- I) 5 bis 80 Gew.-% eines Polymers, das in statistischer Verteilung zu 90 bis 99,99 Gew.-% aus Monomeren der allgemeinen Formel (1)



worin X für ein Kation oder ein Gemisch von Kationen steht und X nicht zu mehr als 10 Mol-% aus Protonen besteht, und

zu 0,01 bis 10 Gew.-% aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen ist,

- II) 20 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren und/oder eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und

- III) 0 bis 30 Gew.-% Wasser,

dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat hergestellt wird durch

- a) radikalische Polymerisation der Monomere gemäß Formel (1) in Gegenwart der Monomere mit mindestens zwei Doppelbindungen in einem Polymerisationsmedium, das sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhält und die Bildung hoher Molekulargewichte zulässt,

- b) dem Gemisch aus Polymer und Polymerisationsmedium ein höhersiedendes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und/oder ein oder mehrere Emulgatoren und gegebenenfalls Wasser zugesetzt wird, wobei der Siedepunkt des höhersiedenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches mindestens 10°C höher liegt als der des zur

Polymerisation eingesetzten Polymerisationsmediums und

- 5 c) das niedriger siedende Polymerisationsmedium, gegebenenfalls bei einem Druck, der im Vergleich zu Atmosphärendruck erniedrigt ist, und gegebenenfalls bei einer Temperatur, die im Vergleich zu Raumtemperatur erhöht ist, entfernt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gegenion X in der Formel (1) für ein Proton, ein Kation eines Alkalimetalls, ein Äquivalent eines Kations eines Erdalkalimetalls oder für ein Ammoniumion steht.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen ausgewählt sind aus Dipropylglykoldiallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylether, Hydrochinondiallylether, Tetraallyloxyethan oder anderen Allyl- oder Vinylethern multifunktionaler Alkohole, Tetraethylenglykoldiacrylat, Triallylamin, Trimethylolpropandiallylether, Methylen-bis-acrylamid, Divinylbenzol oder Trimethylolpropyltri(meth)acrylat.
- 20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisationsmedium ausgewählt ist aus Wasser und niederen, tertiären Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 C-Atomen.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisationsmedium tert.-Butanol ist.
- 30 6. Konzentrat erhältlich nach einem Verfahren gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
7. Kosmetische, pharmazeutische oder dermatologische Zubereitung enthaltend ein Konzentrat gemäss Anspruch 6.

Verfahren zur Herstellung von stabilen Polymer-Konzentraten

- 5 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Konzentraten beschrieben, die 5 bis 80 Gew.-% eines Copolymers auf der Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. deren Salzen, 20 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren und/oder eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und 0 bis 30 Gew.-% Wasser enthalten. Die Konzentrate können z.B. zur Herstellung von kosmetischen,
- 10 pharmazeutischen und dermatologischen Zubereitungen verwendet werden.